

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : C07D 239/26, 241/12, 239/26 C07C 69/63, 121/46, 121/66 C07C 121/75, 121/48 C07D 213/30, C07C 69/24 C07D 213/55, C07C 69/92 C09K 19/12, 19/30, 19/34</p>	A2	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 05018</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1987 (27.08.87)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1987 (31.01.87)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36-04 905.0 P 36 30 771.8</p> <p>(32) Prioritätsdaten: 17. Februar 1986 (17.02.86) 10. September 1986 (10.09.86)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EIDENSCHINK, Ru- dolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE). ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Tra- janstrasse 12, D-6500 Mainz (DE).</p>	<p>HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D- 6101 Modautal 1 (DE). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3a, D-6104 Seeheim-Ju- genheim (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Reute- rallee 44, D-6100 Darmstadt (DE). WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestrasse 34, D-6103 Gries- heim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Pa- tent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</p>	
<p>(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: OPTISCH AKTIVE VERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Optically active compounds containing at least two chiral centres can be used as components of chirally tilted smec- tic liquid crystal phases.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Optisch aktive Verbindungen die mindestens zwei chirale Zentren enthalten, können als Komponenten chiral getil- teter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.</p>		

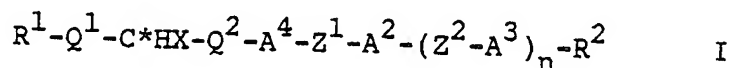
LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Optisch aktive Verbindungen

Die Erfindung betrifft optisch aktive Verbindungen der Formel I



5 worin

R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-O-, -CO-S-, -CH=CH-, -CHHalogen- und -CHCN- oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine der Gruppen R^1 und R^2 auch F, Cl, Br oder CN und R^2 auch H,

A^2 , A^3 und A^4

jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein

- 2 -

oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bi-cyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

z^1 und z^2 jeweils -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, - CH_2CH_2 -, - OCH_2 -, - CH_2O -, - $\text{C}\equiv\text{C}$ oder eine Einfachbindung,

10 X Halogen, CN oder CH_3 ,

n 0 oder 1,

15 Q^1 eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen- und/oder -CHCN- ersetzt sein kann, und

20 Q^2 Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen und/oder -CHCN- ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung

bedeutet,

- 3 -

mit den Maßgaben, daß

- (a) R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und
- 5 (b) $X CH_3$ ist und/oder R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls
-A⁴-Z¹-A²-R² 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q²
-CO-O- bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in
10 DE-OS 35 15 373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten
15 chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie
20 (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiralen getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle
25 in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den
30 Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur

- 4 -

ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltrichtungen der Moleküle wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 μm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisierung aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrehten Zellen (TN-LCD's), die auf nematischen Flüssigkristallen basieren.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte und/oder relativ niedrige Werte für die Spontanpolarisation bedingten nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

- 5 -

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit
5 als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere
10 mit breiten Sc*-Phasenbereichen, sehr günstigem Verhältnis der Rotationsviskosität zur Spontanpolarisation (γ/P), negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polarisierung und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist
15 die spontane Polarisierung in nC/cm^2 .

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung ferroelektrischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.
20

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum
25 überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder
30 optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisierung und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen

- 6 -

Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

- 5 Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos, weisen relativ niedrige Werte der optischen Anisotropie und sehr günstige Werte für γ/P auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.
- 10
- 15 Gegenstand der Erfindung sind somit die optisch aktiven Verbindungen der Formel I, die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen, sowie die beschriebenen neuen Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.
- 25 Gegenstand der Erfindung sind ferner Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

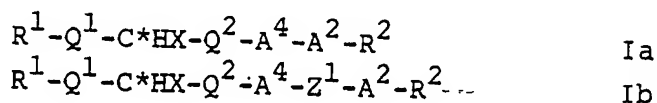
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylen-

- 7 -

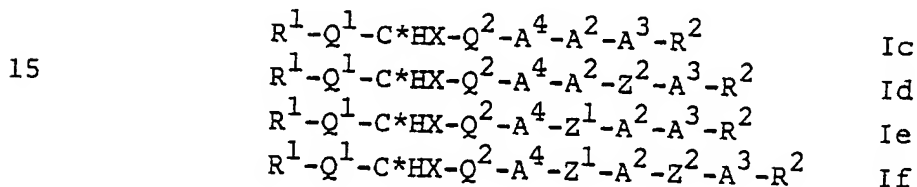
gruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

- 5 Vor- und nachstehend haben R^1 , R^2 , n, A^2 , A^3 , A^4 , Q^1 , Q^2 , X, Z^1 und Z^2 die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. C^* ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

- 10 Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib (mit zwei Ringen)

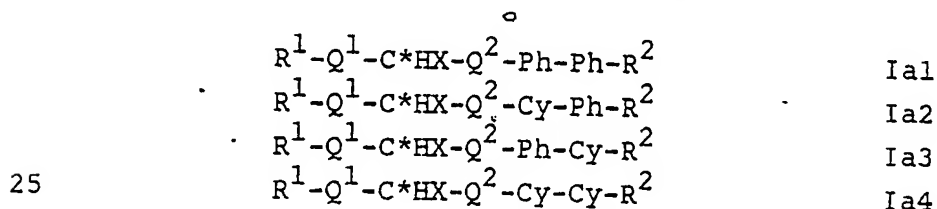


und Ic bis If (mit drei Ringen):



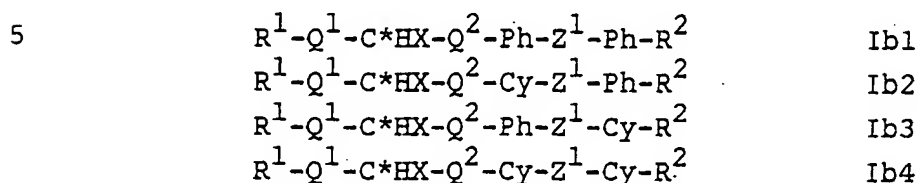
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id und Ie besonders bevorzugt.

- 20 Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ia umfassen solche der Teilformeln Ia1 bis Ia4:



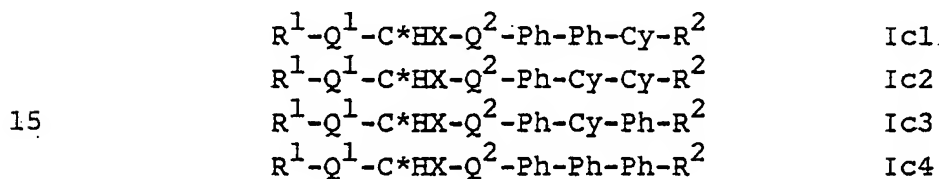
Darunter sind diejenigen der Formeln Ia1 und Ia3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib1 bis Ib4:

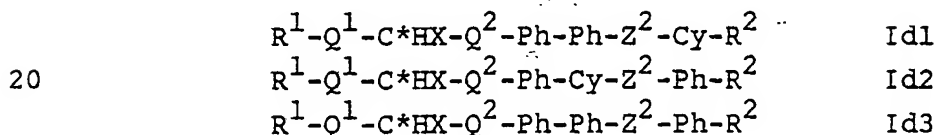


10 Darunter sind diejenigen der Formeln Ib1 und Ib3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ic umfassen solche der Teilformeln Ic1 bis Ic4:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Id umfassen solche der Teilformeln Id1 bis Id3:



Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ie umfassen solche der Teilformeln Ie1 bis Ie5:

- 9 -

	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Ph-Ph-R^2$	Ie1
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Ph-Cy-R^2$	Ie2
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Cy-Ph-R^2$	Ie3
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Cy-Cy-R^2$	Ie4
5	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Cy-Z^1-Ph-Ph-R^2$	Ie5

Bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln worin R^2 Alkyl, -O-Alkyl, -CO-Alkyl, -CO-O-Alkyl, -OCO-Alkyl oder -OCOO-Alkyl bedeutet.

- In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH_2 -Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6- Oxaheptyl.

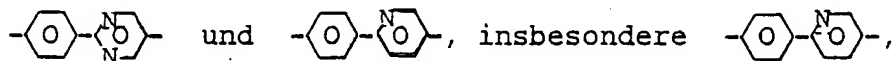
- A^2 , A^3 und A^4 sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- (Phe), eine Pyrimidin-2,5-diyl- (Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl- (Pyn), eine Pyrazin-3,6-diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere bevorzugt Phe, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH -Gruppen durch N ersetzt sind. Cy bedeutet vorzugsweise eine trans-1,4-Cyclohexylengruppe. Insbesondere bevorzugt

- 10 -

- sind jedoch Verbindungen der Formel I, worin eine der Gruppen A^2 , A^3 und A^4 eine in 1- oder 4-Position durch CN substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet und die Nitrilgruppe sich in axialer Position befindet, d.h.
- 5 die Gruppe A^2 , A^3 bzw. A^4 die folgende Konfiguration aufweist:



- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und der vorstehenden Teilformeln, die eine Gruppierung -Ph-Ph- enthalten. -Ph-Ph- ist vorzugsweise -Phe-Phe-, Phe-Pyr oder Phe-Pyn. Besonders bevorzugt sind die Gruppen
- 10



sowie ferner unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Fluor substituiertes 4,4'-Biphenylyl.

- 15 Z^1 und Z^2 sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -O-CO-, -CO-O-, -C≡C- oder -CH₂CH₂- Gruppen.

Besonders bevorzugt für Z^1 ist -CO-O-, -O-CO-, -C≡C- oder -CH₂CH₂-, insbesondere die -CH₂CH₂- und die -C≡C-Gruppe.

- 20 X bedeutet in den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln Halogen, CN oder CH₃, vorzugsweise Halogen oder CH₃. Halogen ist vorzugsweise Brom oder Chlor, insbesondere bevorzugt Chlor.

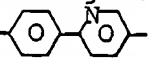
- 11 -

Die bevorzugte Bedeutung von Q^2 ist Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen, -O-, -O-CO-, -COO- und -CH₂O-. Besonders bevorzugt sind -CO-O- und -CH₂O-, insbesondere -CO-O-. Weitere bevorzugte Bedeutungen von Q^2 , insbesondere im Falle $X=CH_3$, sind $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-CO-O$, $-(CH_2)_p-O-CO-$ und $-(CH_2)_p-O-$, wobei p 1 bis 3 bedeutet.

Falls Q^2 -CO-O- bedeutet und $-A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl ist, bedeutet X CH₃ und/oder R^2-Q^1 ist eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen.

10 Falls Q^2 -CO-O-, $A^4-Z^1-A^2$ 4'-Biphenyl-4-yl und X Halogen bedeutet, ist R^2 vorzugsweise Alkyl mit 1-12 C-Atomen (vorzugsweise geradkettiges oder zweifach verzweigtes Alkyl mit 4-10 C-Atomen), Alkenyloxy mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen, Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy mit jeweils vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, worin jeweils auch eine oder mehrere (jedoch nicht mehr als die Hälfte der vorhandenen) CF₂-Gruppen durch -CHHalogen- und/oder -CH₂- ersetzt sein können.

20 Q^1 ist vorzugsweise eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein kann.

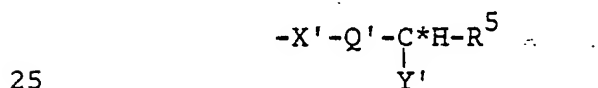
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, die eine Gruppe  enthalten. Diese Verbindungen zeigen völlig überraschend wesentlich höhere Werte für die Spontānpolarisation als ähnliche Phenylpyrimidin- oder Biphenyl-Verbindungen.

- 12 -

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R^1 bzw. R^2 können von Bedeutung sein. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R^1 ist
 5 vorzugsweise eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste R^1 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl),
 10 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

15 Der Rest R^1-Q^1 ist ein mindestens einfach verzweigter und gegebenenfalls optisch aktiver organischer Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Vorzugsweise ist dann das asymmetrische Kohlenstoffatom mit zwei unterschiedlich substituierten C-Atomen, einem H-Atom und
 20 einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen (insbesondere F, Cl oder Br), Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen und CN verknüpft. Der optisch aktive organische Rest hat vorzugsweise die Formel,



worin X' -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -O-, -S-,
 -CH=CH-, -CH=CH-COO- oder eine Einfachbindung,

- 13 -

- Q' Alkylen mit 1 bis 5 C-Atomen, worin auch eine nicht mit X' verknüpfte CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, oder eine Einfachbindung,
- 5 Y' CN, Halogen, Methyl oder Methoxy, und
- R⁵ eine von Y verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein
- 10 können,
- bedeutet.
- X' ist vorzugsweise -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-COO- (trans) oder eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind -CO-O-/-O-CO- oder eine Einfachbindung.
- 15 Q' ist vorzugsweise -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.
- Y' ist vorzugsweise CH₃, -CN oder Cl, insbesondere bevorzugt CN.
- 20 R⁵ ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen.

Unter den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen X und Y' nicht gleichzeitig Methyl bedeuten.

Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis Ig sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

- 5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine geradkettige Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12, vorzugsweise 5-12, C-Atomen ist, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe -O-,
 10 -S-, -CO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-O- und -CH=CH- oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind. R^2 bedeutet entsprechend vorzugsweise Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, -O-CO-Alkyl
 15 oder -COO-Alkyl, worin Alkyl eine geradkettige Alkyl-, Alkenyl-, Perfluoralkyl- oder Polyfluoralkylgruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, vorzugsweise geradkettiges Alkyl, ist.

- Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Bedeutungen
 20 für optisch aktive Reste R^1 in diesen bevorzugten Verbindungen ist im folgenden angegeben:

- O-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -C*HCH₃-n-Alkyl, -CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -COO-C*CHCH₂-n-Alkyl-,
 25 -COO-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-C*HCH₃-CH₂-O-n-Alkyl, -OCO-C*HCl-n-Alkyl, -OCO-C*HCl-CHCH₃-CH₃, -OCO-C*HCl-C*HCH₃-C₂H₅, -OCO-C*HCl-CH₂-CHCH₃-CH₃, -OCO-C*HCl-C(CH₃)₃, -COO-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-CO-C*HCH₃-O-n-Alkyl, -OCH₂-C*HCH₃-O-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-
 30 CH₂-O-n-Alkyl, -OC*HCH₃-CH₂-COO-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-

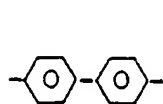
$\text{CH}_2\text{-COO-n-Alkyl}$, $\text{-OCH}_2\text{-C*HCH}_3\text{-COO-n-Alkyl}$, $\text{-COO-CH}_2\text{-C*HCH}_3\text{-COO-n-Alkyl}$.

Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formeln I24 bis I45 ist im folgenden aufgelistet:

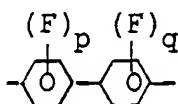
5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I24
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I25
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_7\text{F}_{15}$	I26
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	I27
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH-}$	
10	C_3H_7	I28
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$	
	C_3H_7	I29
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-CH}_2\text{-O-C}_5\text{H}_{11}$	I30
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	I31
15	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	I32
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I33
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	I34
	$(\text{CH}_3)_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I35
	$(\text{CH}_3)_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I36
20	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HBr-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_7\text{H}_{15}$	I37
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HBr-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	I38
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_6\text{F}_{13}$	I39
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_7\text{F}_{13}$	I40
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HF-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I41
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HF-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I42
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-(CF}_2)_5\text{-CH}_3$	I43
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	I44
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3)_n\text{-C}_7\text{H}_{14}$	I45

In den Verbindungen der Formel I sowie in den vor- und nachstehenden Teilformeln ist $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-$ vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formeln 1 bis 16 oder deren Spiegelbild:

5



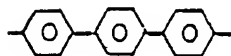
1



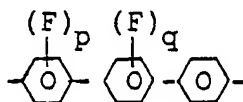
2

(p = 1, 2, 3, oder 4;
q = 0, 1, 2, 3 oder 4)

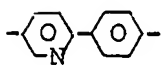
10



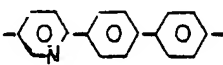
3



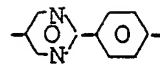
4



5



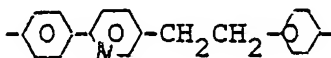
6



7

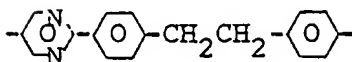


8

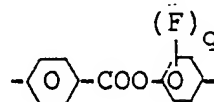


9

15

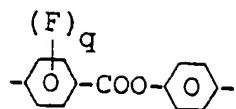


10

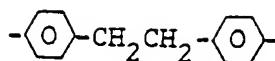


11

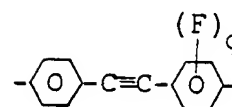
- 17 -



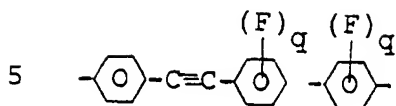
12



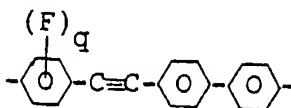
13



14



15

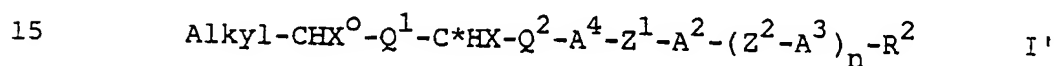


16

Gruppen der Formeln 1, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 und 14, insbesondere diejenigen der Formeln 5 und 7, sind besonders bevorzugt.

- 10 Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-(Dio, Dit, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I',




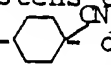
worin Alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen und X^{O} Halogen, CN oder CH_3 bedeutet und Q^1 , X, Q^2 , A^4 , Z^1 , A^2 , Z^2 , A^3 , n und R^2 die bei Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit den Maßgaben, daß

- 20 (1) X CH_3 bedeutet, falls

(a) $-\text{A}^4-\text{Z}^1-\text{A}^2-(\text{Z}^2-\text{A}^3)_n-\text{R}^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q^2 -CO-O- bedeutet, oder

- 18 -

(b) $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$ 4'-Alkanoyloxybiphenyl-4-yl und Q^2 -CO-O- oder -CH₂-O-CO- bedeutet, und

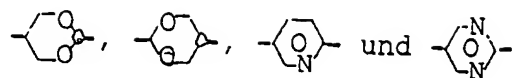
5 (2) mindestens eine der Gruppen A², A³ und A⁴  oder  darstellt, falls Alkyl-CHX⁰-Q¹-C*HX 6-Methyl-2-heptyl und Q² -CH₂CH₂-O- oder -CH₂CH₂-OOC- bedeutet.

X⁰ ist vorzugsweise CH₃. Alkyl ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. Insbesondere
10 bevorzugt sind somit Verbindungen der Formel I', worin R¹ eine Isopropyl-Gruppe ist. In den bevorzugten Verbindungen der Formel I' sind diejenigen besonders bevorzugt, worin X CH₃ bedeutet. Q¹ ist hier vorzugsweise Alkylen mit 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch
15 -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein kann. Vorzugsweise ist Q¹ jedoch -CH₂-CH₂-CH₂-.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I' ist Q² vorzugsweise Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O-, -O-CO- und/oder
20 -CHHalogen (Halogen ist vorzugsweise Cl oder Br) ersetzt sein kann. Bevorzugte Bedeutungen von Q² sind somit insbesondere -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-, -CH₂CH₂-OOC-, -CH₂-CH₂-COO-, -CH₂-COO-, -CH₂-COO-CH₂-, -CHHalogen-COO- und -CHHalogen-CH₂-O-.

25 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I', worin Q² -CH₂-, -CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂CH₂- bedeutet und A⁴ einen Ring ausgewählt aus der Gruppe

- 19 -



darstellt.

Die bevorzugten Bedeutungen für A^2 , A^3 , A^4 , Z^1 , Z^2 , n und R^2 sind dieselben wie bei Formel I.

- 5 Die Verbindungen der Formel I, worin R^1-Q^1 - eine Gruppe mit zwei Verzweigungen ist, sind bevorzugt. Diese Verbindungen weisen besonders günstige S_C -Phasenbereiche auf.

- Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier
15 nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

- 20 So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.
- 25 Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise $-CH=CH-$ gruppen in Betracht, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen, aromatisch gebundene Halogenatome oder Carbonylgruppen. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Re-

- 20 -

duktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell
5 (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem
10 inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig
15 Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit
20 Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäbrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem
25 hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden; so entstehen z.B. aus 1-Cyancyclohexenderivaten die entsprechenden Cyclohexanderivate.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

15 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

20 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

25 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyl-

- 22 -

triamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z.B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z.B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50° und $+250^{\circ}$, vorzugsweise zwischen -20° und $+80^{\circ}$. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder

Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, 5 daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z.B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton 10 oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa -25° und $+20^{\circ}$.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden 15 zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol (oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten 20 Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 20° und etwa 150° , vorzugsweise zwischen 80° und 120° . Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe 25 eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, alle können ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten 30 Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die

Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalogenide mit NaSH erhältlich.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche in denen an Stelle des Restes X eine CONH_2 -Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise anorganische Säurechloride wie SOCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SO_2Cl_2 , COCl_2 , ferner P_2O_5 , P_2S_5 , AlCl_3 (z.B. als Doppelverbindungen mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150° , vorzugsweise bei 120° . Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH_2 , NaOH, KOH, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in

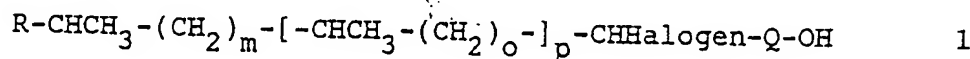
- 25 -

das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 200°.

Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangsmaterialien und/oder durch Trennung der optischen Antipoden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind aliphatische Halogenverbindungen der Formel 1



worin R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,

m 2 bis 5,

o 0 bis 3,

- 26 -

p 0 oder 1, und

Q CO oder CH₂ bedeuten, sowie deren reaktionsfähige Derivate,

- die Verwendung dieser Verbindungen als Zwischenprodukte zur Synthese von Flüssigkristallverbindungen für ferroelektrische Flüssigkristallmischungen mit hoher Spontanpolarisation, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel 1 mit einer mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclischen Ringe aufweisenden Hydroxy- oder Carboxyverbindung oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate verethert oder verestert. Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.
- 15 Die Verbindungen der Formel 1 eignen sich vorzüglich als Zwischenprodukte zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, z.B. insbesondere zur Herstellung von entsprechenden erfindungsgemäßen Flüssigkristallverbindungen der Formel I.
- 20 Bisher eingesetzte α -Halogensäuren bzw. -Alkohole (zum Beispiel 3-Methyl-2-chlorbuttersäure) wurden in mehreren Reaktionsschritten aus den entsprechenden Aminosäuren hergestellt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, aliphatische Halogenverbindungen und ihre Herstellung anzugeben, die sich durch eine besonders einfache Zugänglichkeit und Eignung zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation eignen.

Die Verbindungen der Formel 1 können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl,

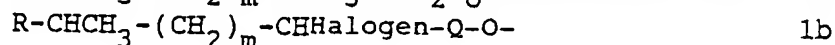
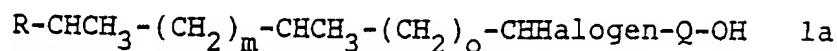
Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Alle Ausgangsmaterialien sind literaturbekannt bzw. nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind im Handel erhältliche optische aktive Alkohole wie z.B. 2-Methylbutanol oder Citronellol. (S)-(-)-Citronellol kann zum Beispiel nach bekannten Methoden hydriert und zur (S)-3,7-Dimethyloctansäure oxidiert werden, deren Umsetzung mit geeigneten Halogenierungsmitteln (zum Beispiel Chlor in Gegenwart von Radikalfängern) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure liefert. Höhere Homologe sind durch Homologisierung der 3,7-Dimethyloctansäure zugänglich. Entsprechende Halogenierung von optisch aktiver 5-Methylheptansäure (erhältlich durch Malonestersynthese aus 2-Methylbutanol) liefert z.B. 2-Chlor-5-methylheptansäure.

Die nach der Halogenierung der optisch aktiven Carbonsäuren erhaltenen Diastereomeregemische können nach an sich bekannten Methoden durch chromatographische Trennung zerlegt werden. Die chromatographische Trennung kann jedoch auch erst beim Flüssigkristallendprodukt erfolgen. Die erhaltenen optisch aktiven Halogencarbonsäuren können nach an sich bekannten Methoden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Aus den Verbindungen der Formel 1 können nach bekannten Methoden, wie z.B. Veresterung oder Veretherung mit einer Vielzahl bekannter mesogener Bausteine, eine Vielzahl flüssigkristalliner Verbindungen hergestellt werden.

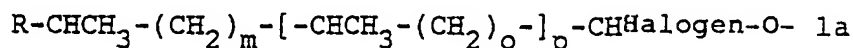
- 28 -

Die Verbindungen der Formel 1 umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformeln 1a und 1b:



- 5 Verbindungen der Teilformeln 1a sind bevorzugt. R ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. m ist vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere bevorzugt 3. o ist vorzugsweise 0, 1 oder 2. Insbesondere bevorzugt ist o = 0. Halogen ist vorzugsweise Chlor
10 oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.

- Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind somit Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontānpolarisation enthaltend mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclische Ringe und zwei Flügelgruppen, dadurch gekennzeichnet,
15 daß mindestens eine Flügelgruppe den strukturellen Bestandteil der Formel 1a



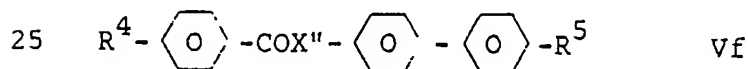
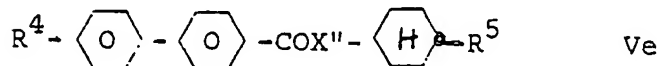
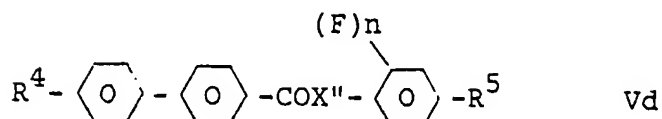
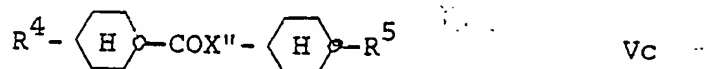
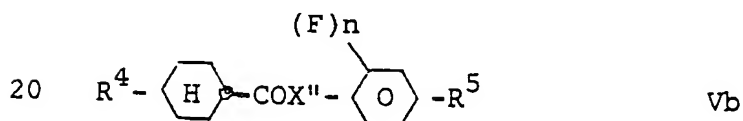
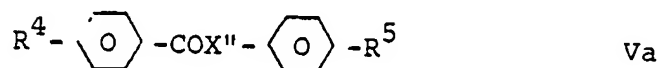
- enthält, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie ferroelektrische flüssigkristalline Phasen mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur
20 Optimierung der Spontānpolarisation mindestens eine Verbindung enthaltend einen strukturellen Bestandteil der Formel 1a

- 25 $\text{R-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-[-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_o\text{-]}_p\text{-CHHalogen-O-} \quad 1a$

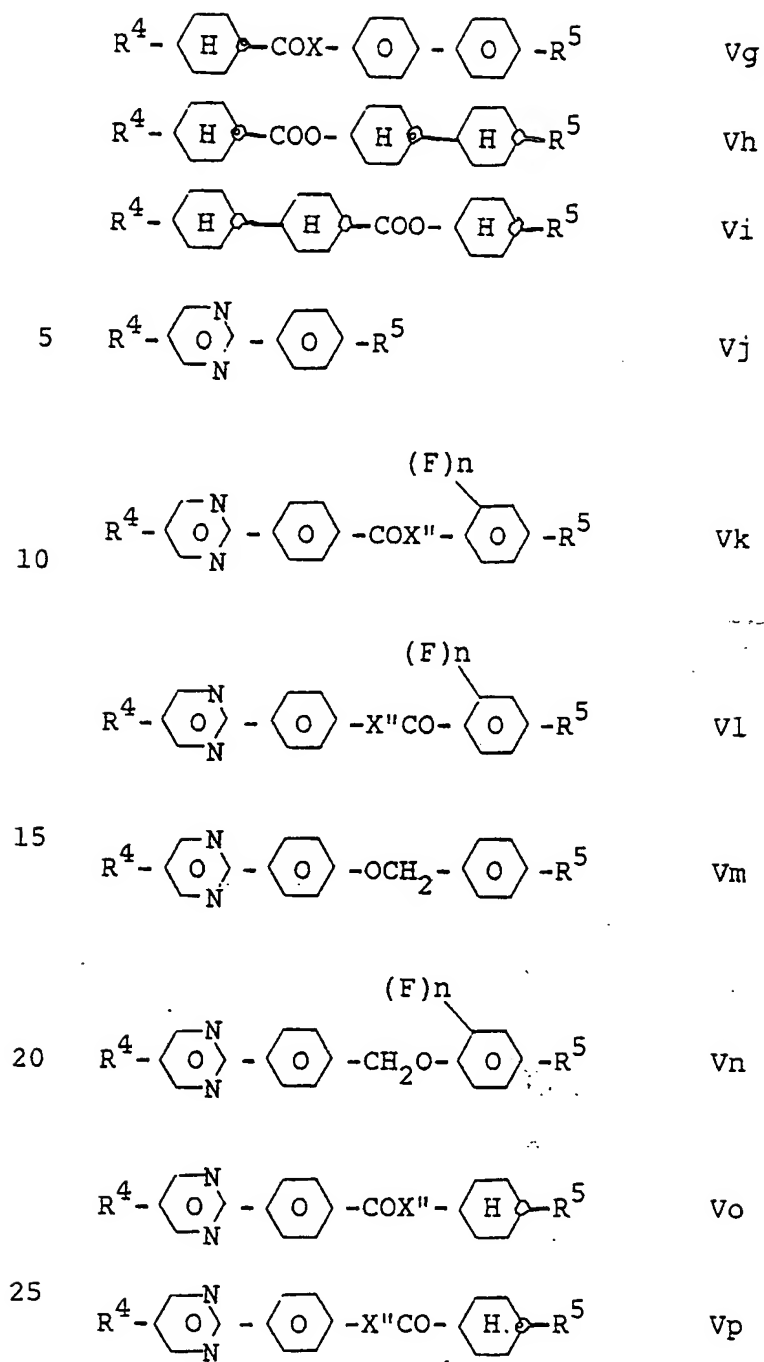
enthalten, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere ferroelektrische elektrooptische Anzeigeelemente, die als flüssigkristallines Dielektrikum eine entsprechende Phase enthalten.

- 5 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens
- 10 eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der chiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer
- 15 Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:



- 30 -

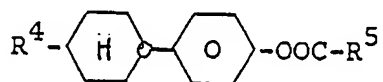


- 31 -

R^4 und R^5 sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X'' ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

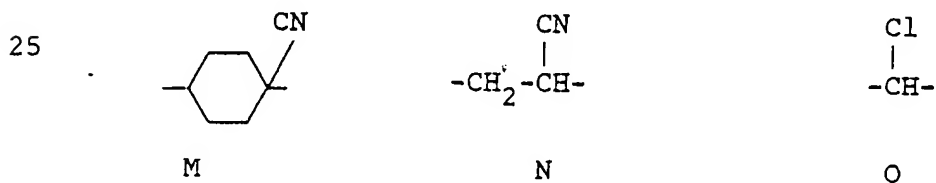
- 5 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb, Vd und Vf, worin R^4 und R^5 jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

- 10 Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen sich als Zusätze zur Schmelzpunkterniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunkterniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel

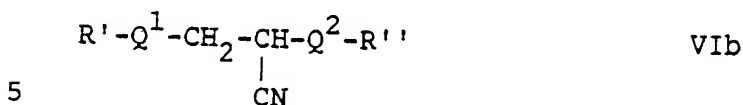


- 20 worin R^4 und R^5 die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



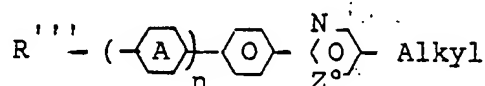
Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen. Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

der Struktur $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -\text{CH}^*- \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ -\text{CH}^*- \end{array}$. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel VIc':



worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, Z⁰ CH oder N und n 0 oder 1 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z.B. zur Vermeidung von reverse twist.

- 33 -

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus

5 den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline,

10 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane,

15 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen

20 sich durch die Formel I' charakterisieren,



I'

worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-,

25 Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydronaphthalin, Chinazolin, und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

- 34 -

5	G	-CH=CH-	-N(O)=N-
		-CH=CY-	-CH=N(O)-
		-C≡C-	-CH ₂ -CH ₂ -
		-CO-O-	-CH ₂ -O-
		-CO-S-	-CH ₂ -S-
		-CH=N-	-COO-Phe-COO-

oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und

10 R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br bedeuten:-

15 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40, vorzugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen
25 der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur..

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- 5 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller
10 et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der
15 Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern,
20 ohne sie zu begrenzen. F. = Schmelzpunkt, K. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die
25 organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

- K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand,
30 Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

- 36 -

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus 8 g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure,
16 g p-(5-n-Octylpyrimidin-2-yl)phenol, 11,6 g N,N-
Dicyclohexylcarbodiimid, 0,6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin
5 und 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtempe-
ratur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harn-
stoffderivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und
H₂O gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet.
Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-
10 octylpyrimidin-2-yl)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

- 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-
15 phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-
phenylester, F. 59°, K (-20°)
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
20 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
- 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-
25 phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-
phenylester

- 37 -

- 3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 15 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 20 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 25 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 30 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 38 -

- 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 5 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 10 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 15 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester
- 20 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 64°, K (-10°)
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 30 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 39 -

- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
5 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylpyrimidin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
10 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 50°
15 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
20 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 25 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-bütylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
30 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 40 -

- 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
5 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
10
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-decylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-nonylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-octylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptylphenyl)-phenylester
15 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptenylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-hexylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-pentylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-butylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorbutylphenyl)-phenylester
20
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorooctylphenyl)-phenylester
25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylethylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorooctanoyloxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-2,2,3,4,4,4-hexafluorobutoxyphenyl)-phenylester
30 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,7-trihydroperfluorheptoxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,5-trihydroperfluor-pentoxyphenyl)-phenylester

- 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-decylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-nonylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-octylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptylphenyl)-phenylester
 5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptenylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-hexylphenyl)-phenylester,
 F. 68°
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-pentylphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-butylphenyl)-phenylester
 10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorbutylphenyl)-
 phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylphenyl)-
 phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctylphenyl)-
 15 phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylethylphenyl)-
 phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctanoyloxyphenyl)-
 phenylester
 20 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-2,2,3,4,4,4-hexafluorbutoxy-
 phenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,7-trihydroperfluor-
 heptoxyphenyl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,5-trihydroperfluor-
 25 pentoxyphenyl)-phenylester

Beispiel 2:

- Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden bei 0° zu einem
 Gemisch von 4,9 g Hydrochinon-4-cyan-4-octylcyclohexan-
 carbonsäureester (erhältlich durch Veresterung von
 30 4-Cyan-4-octylcyclohexancarbonsäure mit Hydrochinonmono-
 benzylether und anschließende Abspaltung der Benzyl-

- 42 -

- gruppe durch katalytische Hydrierung), 1,87 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure und 170 mg 4-N,N'-Dimethylaminopyridin in 30 ml Dichlormethan 3,1 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan zugetropft.
- 5 Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, Filtrieren und üblicher Aufarbeitung des Filtrats erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-octylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

- 10 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
- 15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexylcarbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
- 20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyloxycarbonyl)-phenylester
- 25

Beispiel 3:

- Man löst 0,1 Mol 4-(p-Pentyloxyphenyl)benzylnitrit und 0,3 Mol (S)-1-Brom-2-methylbutan in 70 ml Toluol, versetzt mit 0,11 Mol NaNH_2 (50 % in Toluol) und kocht
- 30 5 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4'-Pentyloxy-4-(1-cyan-(S)-3-methylpentyl)biphenyl.

Analog werden hergestellt:

- 4'-Hexyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Heptyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Octyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 5 4'-Nonyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Decyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Pentyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Hexyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Heptyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 10 4'-Octyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Nonyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-Decyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-(4-Pentylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-(4-Hexylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 15 4'-(4-Heptylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-(4-Octylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-(4-Nonylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4'-(4-Decylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
- 4-(4-Pentylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 20 4-(4-Hexylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 4-(4-Heptylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 4-(4-Octylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 4-(4-Nonylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 4-(4-Decylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
- 25 5-Pentyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
- 5-Hexyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
- 5-Heptyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
- 5-Octyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
- 5-Nonyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
- 30 5-Decyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin.

- 44 -

Beispiel 4:

Ein Gemisch von 5,3 g p-[p-(4-Cyan-4-octyl-cyclohexyl)-phenyl]-phenol (erhältlich durch alkalische Etherspaltung aus r-1-Cyan-cis-4-(4'-propyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan mit Kalium-tert.-butylat in NMP bei 180°), 1,9 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methyl-buttersäure und 170 g DMAP werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Dann werden bei 0° 3,1 g DCC in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Dicyclohexylharnstoffes und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methyl-buttersäure-4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester, K. 81 S_A 138 I.

Analog werden hergestellt:

- 15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 25 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 30 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester

- 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 5 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 10 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 25 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 30 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester

- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
5 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-butoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-propoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclo-
10 hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
- 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclo-
20 hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
25 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester

Beispiel 5:

Durch Veresterung von 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-cyano-1-(2-hydroxypropyl)-cyclohexan (erhältlich aus 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexanarbonitril
 5 durch Alkylierung mit optisch aktivem Propylenoxid und Lithiumdiisopropylamid als Base) mit optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure erhält man optisch aktives 1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-propyl-(2-chlor-3-methylbutyrat).

10 Analog werden hergestellt:

- 1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 15 1-[4-cis-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)
 1-[4-cis-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-
 20 2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrat)

Beispiel 6:

0,01 Mol linksdrehende 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure ($\alpha_D^{20} = -2,3^\circ$), erhalten
 durch Racematspaltung mit (+)-Ephedrin und Synthese der
 25 racemischen Säure durch Hydrieren der entsprechenden α -Methylzimtsäure über 5 % Pd/Kohle in Tetrahydrofuran, wird mit 0,01 Mol 2-Methylbutanol nach literaturbekannten

- 48 -

Methoden verestert. Man erhält nach Aufarbeitung und Reinigung den 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester.

Analog werden hergestellt:

- 5 3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
10 3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Octylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
15 3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Propyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Butyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
20 3-[4-(5-Pentyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Hexyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
25 3-[4-(5-Heptyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Octyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
3-[4-(5-Nonyloxy-pyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester
30

- 49 -

- 3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 5 3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 10 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Octylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 15 3-[4-(5-Propyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Butyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
- 3-[4-(5-Pentyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
20 propionsäure-2-octylester

Beispiel 7:

- Ein Gemisch aus 8 g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure,
16 g p-(5-n-Octylpyridin-2-yl)phenol, 11,6 g N,N-Dicyclo-
hexylcarbodiimid, 0,6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und
25 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur
gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harnstoff-
derivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und H₂O
gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet.
Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-
30 octylpyridin-2-yl)-phenylester, F. 61°.

- 50 -

Analog werden hergestellt:

- 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
- 5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
- 10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
- 15 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
- 20 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester, F. 66°
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
- 25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-phenylester
- 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylester
- 30 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylthioester

- 51 -

- 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
5 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester
10 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
15 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylester

Beispiel 3:

- 20 9,1 g (0,03 mol) 4-(trans-4-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol (F. 94,3-95,3°, erhältlich durch Umsetzung von 4-Octyloxyphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung, Ketalspaltung und anschließende Reduktion mit
25 Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Toluol), 5,1 g (0,03 mol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure und 0,14 g (0,13 mmol) 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 15 ml Toluol gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur eine Lösung von 6,8 g (0,033 mol) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 10 ml Toluol zu und rührt über Nacht,
30 chromatographiert mit Toluol an Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält (S)-3,7-Dimethyloctansäure-[4-(4-octyloxyphenyl)]-cyclohexylester,
K 53 S_B (39) I.

Analog werden hergestellt:

- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-pentyloxybiphenyl-4-ylester
- 5 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-hexyloxybiphenyl-4-ylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-heptyloxybiphenyl-4-ylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-octyloxybiphenyl-4-ylester
- 10 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-nonyloxybiphenyl-4-ylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-decyloxybiphenyl-4-ylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 15 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 20 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 44° (monotrop S_C)
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
- 25
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
- 30 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester

- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
- 5 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-pentyloxyphenyl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-hexyloxyphenyl)benzylester
- 10 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-heptyloxyphenyl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-octyloxyphenyl)benzylester, F. 40-41°
- 15 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-nonyloxyphenyl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-decyloxyphenyl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)benzylester
- 20 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)benzylester
- 25 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)benzylester
- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)benzylester
- 30

- (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)
benzylester
5 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)
10 benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)
benzylester

Beispiel 9:

- 21,3 g (0,07 mol) 4-(trans-4-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol,
15 20,2 g (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure (0,07 mol)
und 1 g (0,001 mol) DMAP werden in 150 ml Toluol gelöst.
Man tropft eine Lösung von 16,0 g DCC in 40 ml Toluol
zu, rührt über Nacht nach, chromatographiert mit Toluol
über Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält
20 (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure-[4-(4-octyloxy-
phenyl)]-cyclohexylester, K 76 S_B 77 S_A 86 Ch 90 I.

Beispiel 10:

20,4 g (50 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexancarbonsäure (erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung mit H₂/Pd-C, Ketalspaltung, Bildung des Tosylhydrazons, Addition von HCN an die Doppelbindung, anschließendes Erhitzen in Decalin auf 180 °C und Verseifung des Nitrils mit KOH in Diethylenglycol), 7,9 g (S)-3,7-Dimethyloctanol und 0,12 g (1 mmol) DMAP werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Man tropft unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 9,9 g (55 mmol) DCC in 15 ml Toluol zu, rührt über Nacht und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Man kristallisiert aus Toluol um und erhält trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 104 S_B 105 S_A 115 I.

Analog werden hergestellt:

trans-4-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(p-Decyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

- trans-4-(p-Nonyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(p-Octyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
5 trans-4-(p-Heptyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(p-Hexyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(p-Pentyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
10 dimethyloctyl)-ester
- p-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
15 p-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, F 40,8-42,3°
p-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
20 ester
p-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
- p-(5-Decylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
25 p-(5-Nonylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
p-(5-Octylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
p-(5-Heptylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
30 ester

- 57 -

- p-(5-Hexylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester
- p-(5-Pentylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester
- 5 p-(p-Dodecyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester, K 59 S_A (52) I
- p-(p-Undecyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester
- p-(p-Decyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
10 ester
- p-(p-Nonyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester, K 53 S_A 54 I
- p-(p-Octyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester, K 45 S_C* 48 S_A 58 I
- 15 p-(p-Heptyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester
- p-(p-Hexyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
ester
- p-(p-Pentyloxyphenyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-
20 ester
- p-(p-Dodecyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-
octyl)-ester
- p-(p-Undecyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-
octyl)-ester
- 25 p-(p-Decyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-
octyl)-ester
- p-(p-Nonyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-
octyl)-ester
- p-(p-Octyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-
30 octyl)-ester

- 58 -

- p-(p-Heptyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(p-Hexyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester, K 44 S_A 50 I
5 p-(p-Pentyloxybenzoyloxy)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
- p-(trans-4-Dodecylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Undecylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
10 p-(trans-4-Decylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Nonylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
15 p-(trans-4-Octylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester, S_B-9 I
p-(trans-4-Hexylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
20 p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

Beispiel 11:

- Zu einer Lösung von 26,4 g (120 mmol) 2,6-Di-tert.-butyl-
25 4-methylphenol in 200 ml Toluol werden 30 ml (60 mmol) einer 2 m Lösung von Trimethylaluminium in Hexan getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemperatur und kühlt dann auf -78 °C ab [Journ. Am. Chem. Soc., 107, 4573-4576 (1985)]. Nacheinander werden eine Lösung von 7,6 g
30 (20 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexanon in 22 ml Toluol und 38 ml (60 mmol) einer 1,6 m Lösung von MeLi

- 59 -

in Diethylether zugetropft. Man rührt 2 h bei -78 °C und tropft die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in 1 m Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, getrocknet (Na_2SO_4) und mit Toluol an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Kristallisation aus Essigsäureethylester ergibt das reine 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-ol. Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80 % in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 4,0 g (15 mmol) (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan und 3,9 g (10 mmol) 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-ol gelöst in 8 ml THF gegeben. Man rührt 20h bei 50°C, hydrolysiert mit gesättigter NaCl-Lösung, trennt die organische Phase ab und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Nach Einengen erhält man 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl-1-(3,7-dimethyloctyl)-ether.

Beispiel 12:

Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80 % in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 3,6 g (15 mmol) 1-Jodoctan und 4,2 g (10 mmol) 1-Methyl-4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexan-1-ol [erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenylol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan, Umsetzung mit Cyclohexandionmonoethylenketal und MAD wie in Beispiel 11 beschrieben] gelöst in 8 ml THF gegeben. Man rührt 20 h bei 50 °C, arbeitet wie üblich auf und erhält 1-Methyl-4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl-1-octylether.

Beispiel 13:

42,2 g (100 mmol) 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-carbonsäure (25) [erhältlich durch Verseifung der entsprechenden Carbonitrilverbindung entsprechend DE-OS 35 20 115 bzw. der europäischen Patentanmeldung 85 101 858.0] werden analog zu vorhergehenden Beispielen mit 15,8 g (100 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctanol zu 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexan-1-carbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester verestert.

10 Analog werden hergestellt:

4-[trans-4-(4-Octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzoesäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester.

Beispiel 14:

31,0 g (100 mmol) 4'-Octyloxybiphenylcarboxaldehyd (erhältlich durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit DIBAH), 18,8 g (100 mmol) (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-propan-1,3-diol [erhältlich durch LiAlH_4 -Reduktion von (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-malonsäuredimethylester, welcher durch Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan in Methylenchlorid/ H_2O /NaOH/Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zugänglich ist] und 1,9 g p-Toluolsulfonsäurehydrat werden in einer Mischung aus 150 ml Cyclohexan und 15 ml Petroleumbenzin (Siedebereich 40-60 °C) erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Aluminiumoxid und Kristallisation erhält man optisch aktives trans-2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan.

- 61 -

Beispiel 15:

35,7 g 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-propan-1,3-diol [erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenyl-4-yl-bromid mit deprotoniertem Cyanessigester unter $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ -Katalyse (J. Chem. Soc., Chem. Commun. 932, 1984), Verseifung des Nitrils mit HCl /Ethanol zu 35 und Reduktion mit LiAlH_4 in THF] werden mit (S)-3,7-Dimethyloctanal [erhältlich durch Umsetzung von (S)-Dihydrocitronellol mit Pyridiniumchlorochromat in Methylenchlorid] und p-Toluolsulfonsäure in Cyclohexan/Petroleumbenzin wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben zu optisch aktivem trans-5-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-2-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 16:

33,9 g (100 mmol) 4'-(3,7-Dimethyloctyloxy)-biphenylcarboxaldehyd (erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenylol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan, Brom/Cyan-Austausch und Reduktion des Nitrils mit DIBAH) werden mit 2-Octylpropan-1,3-diol und p-Toluolsulfonsäure wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben zu optisch aktivem trans-2-[4'-(3,7-dimethyloctyloxybiphenyl-4-yl)-5-octyl-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 17:

34,7 g (100 mmol) (S)-1,1,3,3-Tetraethoxy-2-(2,6-dimethylheptyl)-propan [erhältlich durch Umsetzung von (S)-3,7-Dimethyloctanal mit Piperidin in Gegenwart von K_2CO_3 und anschließende Umsetzung des (S)-N-(3,7-Dimethyl-1-octenyl)-piperidins mit Orthoameisensäuretriethylester/ FeCl_3] werden mit 36 ml Ethanol und 2 ml 5 % H_2SO_4 7 h

- 62 -

- bei 40 °C gerührt. Dann tropft man diese Lösung zu einer Lösung von 24,7 g (220 mmol) Kalium-tert.-butylat und 13,8 g 4-Hydroxyphenylamidin-Hydrochlorid in 60 ml Ethanol. Man rührt 3 h bei Raumtemperatur, säuert mit
- 5 konz. Salzsäure an, saugt vom ausgefallenen KCl ab, engt die Lauge ein und bringt sie zur Kristallisation. Die rohen Kristalle werden aus CH₂Cl₂ umkristallisiert zu reinem p-[5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin-2-yl]-phenol. Davon werden 29,8 g (50 mmol) zu einer Suspension von
- 10 5 g KOH in 50 ml Toluol und 2,1 g Polyethylenglycol gegeben. Bei 50 °C werden 14,5 g 1-Bromooctan zugetropft. Man rührt über Nacht bei 50°, arbeitet wie üblich auf und erhält 2-p-Octyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin.
- 15 Analog werden hergestellt:
- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 20 2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 25 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
- 30 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

- 63 -

- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
5 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
10 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
- 2-(4-Decyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
15 2-(4-Nonyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Octyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Heptyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
20 pyrimidin
2-(4-Hexyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Pentyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
- 25 2-(4-Decyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Nonyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Octyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
30 pyrimidin

- 64 -

- 2-(4-Heptyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
- 2-(4-Hexyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
- 5 2-(4-Pentyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
- 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
- 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
- 10 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin
- 2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 15 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 20 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 25 2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin
- 2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
- 30 2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin

- 65 -

- 2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
- 5 2-(4-Decyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Nonyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Octyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
10 pyridin
2-(4-Heptyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Hexyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
15 2-(4-Pentyloxy-2-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
- 2-(4-Decyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Nonyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
20 pyridin
2-(4-Octyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Heptyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
25 2-(4-Hexyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin
2-(4-Pentyloxy-3-fluorphenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

- 66 -

Beispiel 18:

Zu einer Lösung von 10,1 g (100 mmol) Diisopropylamin in 100 ml THF tropft man bei -10 °C 62,5 ml (100 mmol) einer 1,6 m Lösung von Butyllithium in Hexan. Man rührt
5 15 min bei -10 °C, kühlt dann auf -78 °C ab und tropft eine Lösung von 28,9 g (100 mmol) trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexancarbonitril in 100 ml THF zu. Man rührt 15 min bei -78° nach und tropft dann 26,8 g (S)-3,7-Dimethyljodooctan. bei -78° zu. Es wird bei -78°
10 3 h gerührt. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, gießt auf 0,5 l 1n Salzsäure, schüttelt mit Toluol aus und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Umkristallisation aus Methanol ergibt optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyl)-
15 cyclohexan, K 45 S_B (42) I.

Beispiel 19:

Durch Umsetzung von optisch aktivem α -(2-Methylbutyloxy)-propionsäurechlorid [erhältlich durch Umsetzung von L-(+)-Ethyllactat mit optisch aktivem 2-Methylbutyljodid
20 in Gegenwart von Ag₂O, Esterspaltung und Überführung in das Säurechlorid mit Thionylchlorid] mit 4-(n-Octyloxy)-4'-hydroxybiphenyl erhält man 4-(n-Octyloxy)-4'-[α -(2-methylbutyloxy)-propanoxyloxy]-biphenyl.

Beispiel 20:

25 Im Dunkeln wird bei 140 °C in eine Lösung von 6,20 g (60 mmol) Chlorsulfonsäure und 0,743 g (3 mmol) p-Chloranil in 103,36 g (600 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure für 2 h ein Gemisch aus Chlor und Sauerstoff eingeleitet. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt in

- 67 -

CH₂Cl₂ auf und schüttelt nacheinander mit einer Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser aus. Die organische Phase wird getrocknet (Na₂SO₄) und eingeeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure.

Beispiel 21:

Zu einer Suspension von 7,97 g (210 mmol) LiAlH₄ in 400 ml Ether wird bei 0 °C unter N₂ eine Lösung von 41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure getropft. Man rührt 15 Minuten nach und hydrolysiert durch Zutropfen eines Gemisches aus 20 ml Wasser und 80 ml THF. Man versetzt mit 600 ml verdünnter H₂SO₄, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige Phase noch zweimal mit Ether aus. Die vereinigte organische Phase wird mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung geschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanol.

Beispiel 22:

Zu 27,56 g (160 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure gibt man unter Rühren 46,4 ml (640 mmol) Thionylchlorid und erwärmt anschließend auf 70 °C. Nach 1 h kühlt man auf 20 °C ab und gibt 42,73 g (320 mmol) N-Chlorsuccinimid und 5 Tropfen konz. Salzsäure zu der Lösung. Die Suspension wird wieder auf 70 °C erhitzt. Nach 1,5 h destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab (im Vakuum), nimmt den Rückstand in 80 ml CCl₄ auf und saugt vom Succinimid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäurechlorid als hellgelbes Öl.

- 68 -

IR(Film): 1808 cm^{-1} (COCl)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 0,80-0,95 (6H, 2d, 2 CH_3); 0,97-1,16 (3H, d, CH_3), 1,16-1,66 (7H, m, 3 CH_2 und 1 CH); 2,24-2,53 (1H, m, CH_3CHCHCl); 4,40-4,66 (1H, 2d, CHCHClCOCl).

5 Beispiel 23:

41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure, 59,69 g (200 mmol) p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol und 2,44 g 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 320 ml Toluol gelöst. Man tropft eine Lösung
10 von 41,27 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 46 ml Toluol zu und rührt 20 h. Man filtriert mit Toluol über 1 kg Kieselgel und engt zur Trockne ein. Das so erhaltene Diastereomerengemisch wird chromatographisch getrennt. Die beiden Diastereomeren werden aus Aceton
15 umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

- 20 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
25 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin

- 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decyl-
pyridin
- 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecyl-
pyridin
- 5 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-nonyl-
pyridin
- 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octyl-
pyridin
- 10 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptyl-
pyridin
- ?-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexyl-
pyridin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-undecylpyridin
- 15 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-decylpyridin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-nonylpyridin
- 20 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-octylpyridin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-heptylpyridin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-hexylpyridin
- 25 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-undecylpyrimidin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-decylpyrimidin
- 30 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-nonylpyrimidin
- 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-octylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-heptylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-hexylpyrimidin

- 5 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-undecyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-decyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-nonyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-octyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-heptyloxybiphenyl
10 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-hexyloxybiphenyl

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-undecyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-decyl-
oxyphenylester

- 15 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-nonyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-octyl-
oxyphenylester

- 20 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-heptyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-hexyl-
oxyphenylester

Beispiel 24:

- 25 Zu einer Lösung von 32,83 g (110 mmol) p-(5-Nonylpyrimi-
din-2-yl)-phenol, 23,32 g (121 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-
3,7-dimethyloctanol und 28,85 g Triphenylphosphin in
270 ml THF werden 18,8 ml (121 mmol) Diethylazodicarboxy-
lat getropft. Man rührt 18 h bei Raumtemperatur und
engt dann ein. Durch Umkristallisation aus Toluol ent-
30 fernt man das Triphenylphosphinoxid. Das Diastereomeren-

- 71 -

gemisch wird chromatographisch getrennt und die beiden Diastereomeren werden aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
10 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-nonylpyridin
15 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyridin
20 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyridin
25 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyridin

- 72 -

- 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-undecylpyrimidin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-decylpyrimidin
5 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-nonylpyrimidin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-octylpyrimidin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-heptylpyrimidin
10 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-hexylpyrimidin
- 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxybiphenyl
15 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-nonyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxybiphenyl
4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxybiphenyl
- p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-undecyloxyphenylester
20 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-decyloxyphenylester
p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-nonyloxyphenylester
25 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-octyloxyphenylester
p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-heptyloxyphenylester
p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoesäure-p-hexyloxyphenylester
30

Beispiel 25:

Zu einer Lösung von 16,2 g Natriummethylat und 0,2 mol p-(5-n-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol in 150 ml Methanol werden in der Siedehitze 80,5 g (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan getropft. Nach 5 h wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält optisch aktives 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-nonylpyrimidin, K 27 S_A 40 I.

Analog werden hergestellt:

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyrimidin
10 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
15 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyrimidin

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
20 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyridin

4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyl-biphenyl
25 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyl-biphenyl

- 74 -

- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxy-biphenyl
 5 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxy-biphenyl
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyloxy-biphenyl

Beispiel 26

- Aus optisch aktiver trans-4-(4-Oxo-6-methyl-2-heptyl)-cyclo-
 10 hexancarbonsäure erhältlich aus (+)-Juvabion und p-Octyloxy-
 phenol erhält man analog Beispiel 8 trans-4 -(4-Oxo-6-methyl-
 2-heptyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-octyloxyphenylester).

Beispiel 27

- Zu 10,1 g (0,1 mol) Diisopropylamin in 70 ml THF werden unter
 15 Stickstoffatmosphäre bei -10°C nacheinander 62,5 ml (0,1 mol)
 einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 37,6 g
 (0,1 mol) 4-(4-Cyanocyclohexyl)-4'-heptyloxybiphenyl in 40 ml
 THF getropft. Es wird 20 Minuten gerührt. Dann gibt man eben-
 falls bei -10°C eine Lösung von 29,5 g (S)-3,7-Dimethyl-1-iodoctan
 20 zu und rührt 20 Minuten bei Raumtemperatur nach. Nach üblicher
 Aufarbeitung erhält man 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclo-
 hexyl-4'-heptyloxybiphenyl, K 89 S_c* 109 SA 118 I.

Analog werden hergestellt:

- 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-pentyloxybiphenyl
 25 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-hexyloxybiphenyl
 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-octyloxybiphenyl
 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-nonyloxybiphenyl
 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-decyloxybiphenyl
 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-pentyloxybenzol
 30 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl-4'-hexyloxybenzol

- p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-heptyloxybenzol
 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-octyloxybenzol
 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-nonyloxybenzol
 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-decyloxybenzol
 5 1-Cyan-1-(3,7-dimethylcycl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-
 cyclohexan, F. 45°

Beispiel 28

- Zu 10,1 g (0,1 mol) Diisopropylamin in 70 ml THF werden unter
 Stickstoffatmosphäre bei -10°C nacheinander 62,5 ml (0,1 mol)
 10 einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 41,8 g (0,1 mol)
 4-(4-Cyanocyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloxy)-biphenyl erhältlich
 durch Veretherung von 4'-Brombiphenyl-4-ol mit (S)-3,7-Dimethyl-
 1-jodoctan, Grignardreaktion des Ethers mit 1,4-Cyclohexandion-
 monoethylenketal, Wasserabspaltung, Hydrierung der Doppelbindung,
 15 Verseifung des Ketals, Umsetzung zum Tosylhydrazon, Addition von
 HCN an die Doppelbindung und anschließendes Erhitzen in Decalin
 auf 180°C 7 in 40 ml THF getropft. Es wird 20 Minuten gerührt.
 Dann gibt man ebenfalls bei -10°C 19,7 g (0,11 mol) 1-Brom-
 heptan zu und rührt 20 Minuten bei Raumtemperatur nach. Nach
 20 üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(4-Cyano-4-heptylcyclohexyl)-
 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl.

Analog werden hergestellt:

- 4-(4-Cyano-4-pentylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-
 biphenyl
 25 4-(4-Cyano-4-hexylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-
 biphenyl
 4-(4-Cyano-4-octylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-
 biphenyl
 4-(4-Cyano-4-nonylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-
 30 biphenyl
 4-(4-Cyano-4-decylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-
 biphenyl

- 76 -

- 4-(4-Cyano-4-pentylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
- 4-(4-Cyano-4-hexylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
- 5 4-(4-Cyano-4-heptylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
- 4-(4-Cyano-4-octylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
- 10 4-(4-Cyano-4-nonylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
- 4-(4-Cyano-4-decylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol

Beispiel 29

- 15 a) Zu 25 ml THF werden bei -20° 34,4 ml einer 1,6 m Lösung
von Butyllithium in Hexan gegeben. Dann gibt man bei -70°
7,8 ml Diisopropylamin, 7,1 g DMPU und 6,8 g p-Tolunitril
in 15 ml THF zu. Nach ca. 20 Minuten werden bei dieser
Temperatur 13,4 g S-3,7-Dimethyloctyljodid (herstellbar
aus S-Citronellol durch Hydrierung, Überführung des
20 Alkohols in das entsprechende Sulfonat (Mesylat oder
Tosylat) und anschließender Finkelstein Reaktion) zuge-
geben. Man rührt unter Erwärmung auf Zimmertemperatur
12 Stunden und erhält nach üblicher Aufarbeitung S-p-(4,8-
Dimethylnonyl)-benzonitril.
- 25 b) 63,3 g S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzonitril werden unter
Stickstoffatmosphäre zusammen mit 34,4 g KOH (85 %ig)
in 100 ml Diethylenglykol 24 Stunden auf 140° erhitzt.
Nach der Reaktion wird mit 1 l Wasser verdünnt und mit
konzentrierter HCl angesäuert. Nach Absaugen, Waschen,
30 Trocknen und Umkristallisieren erhält man S-p-(4,8-Di-
methylnonyl)-benzoesäure (Schmelzpunkt 48,5°).

- 5 c) S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure wird in das Säurechlorid übergeführt und mit trans-4-(p-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol verestert. Man erhält optisch aktiven S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoesäure-trans-4-(p-octyloxyphenyl)-cyclohexylester₇, F. 48° K. 90°.

Beispiel A:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

- 10 3,3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3,3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3,3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 3,3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
 7,8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 25,6 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
 15 31,1 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
 15,6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
 6,7 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan
- 20 wird mit jeweils 10 % der optisch aktiven Verbindungen A, B und C versetzt:
- A: 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 B: 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 25 C: 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

Die beobachteten Phasenübergangstemperaturen und die Werte für die Spontanpolarisation bei 20° sind in der folgenden Tabelle angegeben:

5	opt. aktive Verbindung	S_C^*/S_A	S_A/Ch	Ch/I	P_S
		°			
	A	73	78	95	14,3
	B	76	77	85	12,7
	C	74	78	95	6,5

10 Beispiel B:

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 15 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- 20 octylcyclohexan
- 14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-
- hexylcyclohexan
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-
- (trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 25 10 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-
- octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester.

Beispiel C:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- 10 octylcyclohexan
- 14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-
- hexylcyclohexan
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-
- (trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 15 10 % 4,4'-Bis-(2-Chlor-3-methylbutyryloxy)-biphenyl

hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 38 nC/cm² und eine S_C*/Ch-Umwandlung bei 68°.

Beispiel D:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 20 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 25 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- octylcyclohexan

- 14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
5 10 % 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester

hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 18 nC/cm².

Beispiel E:

- 10 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
15 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
20 6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10 % 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester
- 25 hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 19 nC/cm².

Beispiel F:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 3 % r-1-Cyan-cis-4-[4'-trans-4-pentylcyclohexyl)-
- 10 biphenyl-4-yl]-1-pentylcyclohexan,
- 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- nonylcyclohexan
- 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- octylcyclohexan
- 15 10 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-[4'-(4-cyan-4-octyl-
- cyclohexyl)-biphenyl-4-yl]-ester (optisch aktiv),
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-
- (2-methylbutyl)-cyclohexan (optisch aktiv) und
- 8 % r-1-Cyan-cis-4-[4'-(7-cyan-octyloxy)-biphenyl-
- 20 4-yl]-1-hexylcyclohexan (optisch aktiv)

zeigt S_C^*/S_A 60°, S_A/Ch 63°, Ch/I 84° und $P_S = 20 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel G:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

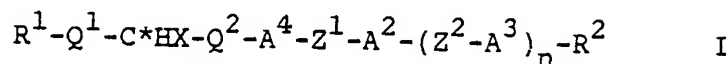
- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin;
- 25 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
- 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
- 30 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

- 15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octyl-
cyclohexan,
5 % p-(4-Cyan-4-heptylcyclohexyl)-benzoesäure-p-
heptyl-phenylester,
5 5 % r-1-Cyan-cis-4-pentylcyclohexancarbonsäure -p-
(trans-4-propylcyclohexyl)-phenylester,
5 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptyl-
cyclohexan und
12 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-
10 phenylester (optisch aktiv)

zeigt S_C^*/S_A 61°, S_A/Ch 64°, Ch/I 82° und $P_S = 16 \text{ nC/cm}^2$.

Patentansprüche

1. Optisch aktive Verbindungen der Formel I



worin

- 5 R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -CO-, -O-CO-,
 10 -S-CO-, -O-COO-, -CO-O-, -CO-S-, -CH=CH-, -CHHalogen- und -CHCN- oder auch durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, eine
 15 der Gruppen R^1 und R^2 auch F, Cl, Br oder CN und R^2 auch H,

A^2 , A^3 und A^4

- jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder
 20 CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch ein

5 oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bi-cyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl-Gruppen,

z^1 und z^2 jeweils -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung,

10 X Halogen, CN oder CH_3 ,

n 0 oder 1,

15 Q^1 eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, -CHHalogen- und/oder -CHCN- ersetzt sein kann, und

20 Q^2 Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH_2 -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, -CHHalogen und/oder -CHCN- ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung

bedeutet,

mit den Maßgaben, daß

- (a) R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und
- (b) $X CH_3$ ist und/oder R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls
- $A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q^2
-CO-O- bedeutet.
2. Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel 1 nach Anspruch 1 enthält.
3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.
4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine Phase nach Anspruch 2 enthält.


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C07D 239/26, 241/12, 239/26 C07C 69/63, 121/46, 121/66 C07C 121/75, 121/48 C07D 213/30, C07C 69/24 C07D 213/55, C07C 69/92 C09K 19/12, 19/30, 19/34	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 05018 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1987 (27.08.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00036 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1987 (31.01.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 04 905.0 P 36 30 771.8 (32) Prioritätsdaten: 17. Februar 1986 (17.02.86) 10. September 1986 (10.09.86) (33) Prioritätsland: DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE- SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EIDENSCHINK, Ru- dolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE). ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Tra- janstrasse 12, D-6500 Mainz (DE).	HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D- 6101 Modautal 1 (DE). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3a, D-6104 Seeheim-Ju- genheim (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Reute- rallée 44, D-6100 Darmstadt (DE). WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestrasse 34, D-6103 Gries- heim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Pa- tent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts: 24. März 1988 (24.03.88)	
(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COMPOUNDS (54) Bezeichnung: OPTISCH AKTIVE VERBINDUNGEN (57) Abstract Optically active compounds containing at least two chiral centres can be used as components of chirally tilted smec- tic liquid crystal phases. (57) Zusammenfassung Optisch aktive Verbindungen die mindestens zwei chirale Zentren enthalten, können als Komponenten chiral getil- teter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LI Liechtenstein	SU Sowjet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE87/00036

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C07D 239/26; C07D 241/12; C07D 239/26; C07C 69/63; C07C121/46; C07C 121/66; C07C 121/75; C07C 121/48;		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴	C09K 19/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0110299 (HITACHI, LTD -CHISSO CORP.) 13 June 1984, see claims -----	1-4
X	EP, A, 0163229 (HITACHI, LTD-CHISSO CORP.) 4 December 1985, see claims -----	1-4
X	EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10 April 1985, see claims -----	1-4
X	WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3 January 1986, see claims -----	1-4
P, X	EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17 September 1986, see claims -----	1-4
P, X	WO, A, 86/04328 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 31 July 1986, see claims -----	1-4
P, X	WO, A, 86/06373 (MERCK PATENT) 6 November 1986, see claims ./...	1-4
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 4 November 1987 (04.11.87)		Date of Mailing of this International Search Report 9 December 1987 (09.12.87)
International Searching Authority European Patent Office		Signature of Authorized Officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/DE87/00036

International Application No.

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ C07D 213/30; C07C 69/24; C07D 213/55; C07C 69/92; C09K 19/12; C09K 19/30; C09K 19/34		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such documents are included in the fields searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
E	EP, A, 0213841 (BDH CHEMICALS LTD) 11 March 1987, see claims	1-4
E	WO, A, 87/01717 (MERCK PATENT) 26 March 1987, see claims	1-4
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date.</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified).</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step.</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
4 November 1987 (04.11.87)		
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☒ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

-Claims 1-3, in part. Compound of formula (I) wherein $n=0$
 -Claims 1-3, in part. Compound of formula (I) wherein $n=1$

(See form PCT/ISA/206 dated 4 September 1987)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:
 in part, 1-3
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/11/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0110299	13/06/84	JP-A- 59098051	06/06/84
		US-A- 4576732	18/03/86
		JP-A- 59118744	09/07/84
		JP-A- 60032748	19/02/85
EP-A- 0163229	04/12/85	JP-A- 60248790	09/12/85
		JP-A- 60248789	09/12/85
EP-A- 0136725	10/04/85	JP-A- 60090290	21/05/85
WO-A- 8600087	03/01/86	JP-A- 60260564	23/12/85
		EP-A- 0191860	27/08/86
		JP-A- 61022072	30/01/86
		JP-A- 61024576	03/02/86
		JP-A- 61093170	12/05/86
		JP-A- 61129169	17/06/86
		JP-A- 61129170	17/06/86
		JP-A- 61200972	05/09/86
		JP-A- 61200973	05/09/86
		JP-A- 61215372	25/09/86
EP-A- 0194659	17/09/86	JP-A- 61207486	13/09/86
		JP-A- 61231082	15/10/86
WO-A- 8604328	31/07/86	WO-A- 8602937	22/05/86
		GB-A- 2170214	30/07/86
		EP-A- 0201554	20/11/86
		EP-A- 0211030	25/02/87
		JP-T- 62501559	25/06/87
WO-A- 8606373	06/11/86	DE-A- 3515373	06/11/86
		AU-A- 5860386	18/11/86
		EP-A- 0220297	06/05/87
		JP-T- 62502620	08/10/87
EP-A- 0213841	11/03/87	JP-A- 62089643	24/04/87
WO-A- 8701717	26/03/87	DE-A- 3533333	26/03/87
		WO-A- 8701701	26/03/87
		EP-A- 0233267	26/08/87

For more details about this annex:
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.
-----PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

EP-A-	0238576	30/09/87
WO-A-	8705618	24/09/87
DE-A-	3608500	24/09/87

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00036

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. C 07 D 239/26; C 07 D 241/12; C 07 D 239/26; C 07 C 69/63; C 07 C 121/46; C 07 C 121/66; C 07 C 121/75; C 07 C 121/48; ./																				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black; margin: 5px 0;"> Recherchierter Mindestprüfstoff⁷ </div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int. Cl. 4</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;">C 09 K 19/00</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int. Cl. 4	C 09 K 19/00														
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																			
Int. Cl. 4	C 09 K 19/00																			
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">EP, A, 0110299 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 13. Juni 1984 siehe Ansprüche --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">EP, A, 0163229 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10. April 1985 siehe Ansprüche --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3. Januar 1986 siehe Ansprüche --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">P,X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17. September 1986 siehe Ansprüche --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; padding: 5px;">1-4</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X	EP, A, 0110299 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 13. Juni 1984 siehe Ansprüche --	1-4	X	EP, A, 0163229 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche --	1-4	X	EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10. April 1985 siehe Ansprüche --	1-4	X	WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3. Januar 1986 siehe Ansprüche --	1-4	P,X	EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17. September 1986 siehe Ansprüche --	1-4
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³																		
X	EP, A, 0110299 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 13. Juni 1984 siehe Ansprüche --	1-4																		
X	EP, A, 0163229 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche --	1-4																		
X	EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10. April 1985 siehe Ansprüche --	1-4																		
X	WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3. Januar 1986 siehe Ansprüche --	1-4																		
P,X	EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17. September 1986 siehe Ansprüche --	1-4																		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																				
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. November 1987 </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09 DEC 1987 </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MOL </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. November 1987	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09 DEC 1987	Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MOL														
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 4. November 1987	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09 DEC 1987																			
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten M. VAN MOL																			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00036

-2-

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. ⁴	C 07 D 213/30; C 07 C 69/24; C 07 D 213/55; C 07 C 69/92; C 09 K 19/12; C 09 K 19/30; C 09 K 19/34	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchnierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. ⁴		
Recherchnierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchnierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art [*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P, X	WO, A, 86/04328 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 31. Juli 1986 siehe Ansprüche	1-4
P, X	WO, A, 86/06373 (MERCK PATENT) 6. November 1986 siehe Ansprüche	1-4
E	EP, A, 0213841 (BDH CHEMICALS LTD) 11. März 1987 siehe Ansprüche	1-4
E	WO, A, 87/01717 (MERCK PATENT) 26. März 1987 siehe Ansprüche	1-4

<p>[*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. November 1987		
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		

WEITERE ANGABEN ZU BLATT 2

V. BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN HABEN¹

Gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a sind bestimmte Ansprüche aus folgenden Gründen nicht Gegenstand der internationalen Recherche gewesen:

1. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gegenstände beziehen, die zu recherchieren die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr., weil sie abhängige Ansprüche und nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) PCT abgefaßt sind.

VI. ☒ BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG²

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

- Patentansprüche 1-3, teilweise. Verbindungen der Formel (I) worin $n = 0$
- Patentansprüche 1-3, teilweise. Verbindungen der Formel (I) worin $n = 1$

(Siehe Formblatt PCT/ISA/206 vom 4. September 1987)

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, nämlich
3. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-3, teilweise
4. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche eine Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde eine solche Gebühr nicht verlangt.

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
☐ Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/11/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0110299	13/06/84	JP-A- 59098051	06/06/84
		US-A- 4576732	18/03/86
		JP-A- 59118744	09/07/84
		JP-A- 60032748	19/02/85
EP-A- 0163229	04/12/85	JP-A- 60248790	09/12/85
		JP-A- 60248789	09/12/85
EP-A- 0136725	10/04/85	JP-A- 60090290	21/05/85
WO-A- 8600087	03/01/86	JP-A- 60260564	23/12/85
		EP-A- 0191860	27/08/86
		JP-A- 61022072	30/01/86
		JP-A- 61024576	03/02/86
		JP-A- 61093170	12/05/86
		JP-A- 61129169	17/06/86
		JP-A- 61129170	17/06/86
		JP-A- 61200972	05/09/86
		JP-A- 61200973	05/09/86
		JP-A- 61215372	25/09/86
EP-A- 0194659	17/09/86	JP-A- 61207486	13/09/86
		JP-A- 61231082	15/10/86
WO-A- 8604328	31/07/86	WO-A- 8602937	22/05/86
		GB-A- 2170214	30/07/86
		EP-A- 0201554	20/11/86
		EP-A- 0211030	25/02/87
		JP-T- 62501559	25/06/87
WO-A- 8606373	06/11/86	DE-A- 3515373	06/11/86
		AU-A- 5860386	18/11/86
		EP-A- 0220297	06/05/87
		JP-T- 62502620	08/10/87
EP-A- 0213841	11/03/87	JP-A- 62089643	24/04/87
WO-A- 8701717	26/03/87	DE-A- 3533333	26/03/87
		WO-A- 8701701	26/03/87
		EP-A- 0233267	26/08/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/ DE 87/00036 (SA 15958)

EP-A-	0238576	30/09/87
WO-A-	8705618	24/09/87
DE-A-	3608500	24/09/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82
